

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-292792

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
B05D 1/18  
B05D 3/10  
B05D 7/14  
B32B 27/00  
C23C 24/08

(21)Application number : 2001-094711

(71)Applicant : NAKATA COATING CO LTD  
KAZARIICHI:KK

(22)Date of filing : 29.03.2001

(72)Inventor : MATSUNO TAKEMI  
IWAMIYA YOKO  
YAGI OSAMU

(54) STEEL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a steel material having rustproof properties and corrosion resistance and having a porous coating layer of a zinc-iron alloy laminated and formed on the surface thereof by realizing rustproof properties or the like equivalent to or more than those of chromium treatment by an environmental pollution free method.

SOLUTION: The steel material has a laminated structure, wherein a composite coating layer of polysiloxane and a thermosetting resin provided on a porous coating layer of zinc or a zinc-iron alloy, formed to the surface thereof.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The steel materials characterized by preparing the porosity enveloping layer of the zinc formed in the steel-materials front face, or a galvanized iron alloy, and the composite enveloping layer of the polysiloxane and thermosetting resin which were formed in the porosity enveloping layer by carrying out a laminating.

[Claim 2] The steel materials characterized by preparing the porosity enveloping layer of the zinc formed in the steel-materials front face, or a galvanized iron alloy, the composite enveloping layer of the polysiloxane and thermosetting resin which were formed in the porosity enveloping layer by carrying out a laminating, and the synthetic-resin layer formed in the composite enveloping layer by carrying out a laminating.

[Claim 3] Claim 1 to which said composite enveloping layer and said porosity enveloping layer are characterized by having either following (a) and (b) and both descriptions, or steel materials given in 2.

(a) The ratio (it calculates as composite enveloping layer mum/porosity enveloping layer mum) of the thickness of said composite enveloping layer and said porosity enveloping layer is characterized by being 0.06-10.

(b) The quantitative ratio of 3 - 40 weight section (polysiloxane) / 10 weight sections (thermosetting resin) comes out, and the polysiloxane and thermosetting resin in said composite enveloping layer are characterized by a certain thing.

[Claim 4] The steel materials according to claim 1 to 3 characterized by performing a polymerization and compound-ization and forming it after said said composite enveloping layer \*\*\*\* a raw material to the solvent dissolved or distributed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Another this invention relates to the steel materials with which the synthetic-resin layer is further covered by the outside about the steel materials with which this invention is anticorrosion[ rust-proofing-izing and ]-ized by the composite enveloping layer of porosity enveloping layers, such as zinc, a polysiloxane, and thermosetting resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porosity enveloping layer which the steel-materials front face was made to project and stick by pressure the charge of blasting material which consists of an aggregate of the double layer particle containing the iron zinc alloy layer formed in the perimeter of the nucleus which consists of iron substantially, and its nucleus which consists of zinc substantially, and formed it in it (in the following) saying [ a zinc porosity enveloping layer ] them -- it is -- the technique which anticorrosion[ rust-proofing-izing and ]-izes steel materials by chromate treatment Equalization of the thickness of an enveloping layer with the large adhesion force on a porosity enveloping layer and the front face of steel materials is easy, and, also industrially, it carries out from many industrial advantages of waste fluid not discharging from a production process (see JP,59-9312,B etc.).

[0003] A zinc porosity enveloping layer is the aggregate from the piece of sticking by pressure of zinc or an iron zinc alloy, it becomes a vesicular structure, makes the KUROME-TO liquid containing chromium compounds, such as a chromic acid, dichromic acid, or those salts, permeate the interior of spreading and a vesicular structure, and is anticorrosion[ rust-proofing-izing and ]-ized by it. However, since chromium compound content liquid receives constraint of use by the regulation system, rust-proofing-izing and anticorrosion-izing by the chromate treatment of a zinc porosity enveloping layer become impossible, and desire of rust-proofing-izing and the anticorrosion-izing by another means is carried out.

[0004] Moreover, since there are many things of the combination in which a corrosion-resistant coating also contains a chromium compound, also in the corrosion-resistant coating, the thing of the combination presentation which does not contain a chromium compound is proposed (see JP,8-73778,A, JP,2000-204485,A, etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the former, the actual condition was that there is no useful proposal \*\*\*\*\* substantially industrially about the technique rust-proofing[ anticorrosion-izing and ]-ized, without depending a zinc porosity enveloping layer on chromate treatment. Then, the technique which rust-proofing[ anticorrosion-izing and ]-izes a zinc porosity enveloping layer according to a new device was examined by this invention person, and this invention was originated.

[0006] The first this invention is pollution-free, and suits environmental preservation and aims at offering steel materials equipped with the laminating which moreover contains the zinc porosity enveloping layer which has chroming, equivalence, or the rust-proofing nature and corrosion resistance beyond it. The first this invention aims also at offering the steel materials with which the laminating which has rust-proofing nature and corrosion resistance, and has mechanical and the chemical physical properties required of a member and components, such as various kinds of equipments and a machine, is prepared. Even if the first this invention is the case where steel materials consist of a member and components, such as various kinds of equipments and a machine, it aims also at offering the steel materials which can form the front face in the layer which has the mechanical physical properties of a high level. The first this invention aims also at offering the steel materials which enable it to manufacture from the production process excellent in the compatibility over environmental preservation.

[0007] The laminating given to the steel materials by the first this invention is further covered in a synthetic-resin layer, and the second this invention aims at offering the steel materials with which the function which a

synthetic-resin layer has in the outermost surface of steel materials was added.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The steel materials by the first this invention (invention according to claim 1) are characterized by preparing the porosity enveloping layer of the zinc formed in the steel-materials front face, or a galvanized iron alloy, and the composite enveloping layer of the polysiloxane and thermosetting resin which were formed in the porosity enveloping layer by carrying out a laminating.

[0009] The steel materials by the second this invention (invention according to claim 2) are characterized by preparing the porosity enveloping layer of the zinc formed in the steel-materials front face, or a galvanized iron alloy, the composite enveloping layer of the polysiloxane and thermosetting resin which were formed in the porosity enveloping layer by carrying out a laminating, and the synthetic-resin layer formed in the composite enveloping layer by carrying out a laminating.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] The first and the second this invention are concretely explained based on drawing 1 - drawing 4. In addition, although drawing 1 - drawing 4 are the suitable examples of this invention, they are instantiation of a part of various examples included by this invention. In drawing 1 - drawing 4, what attached the same sign shows the same or equivalent thing.

[0011] [The first this invention]: The porosity enveloping layer of zinc or a galvanized iron alloy is formed in the front face, laminating formation of the composite enveloping layer of a polysiloxane and thermosetting resin is carried out at it, and the steel materials by the first this invention are anticorrosion[ rust-proofing-izing and ]-ized by the one-laminating. From the point of rust-proofing-izing and anticorrosion-izing of the porosity enveloping layer of zinc or a galvanized iron alloy in this invention, anticorrosion-izing and rust-proofing-ization are realized by the pollution-free means more than chromate treatment, equivalence, or it.

[0012] As for the porosity enveloping layer of the zinc formed in the steel-materials front face, or a galvanized iron alloy, it is possible for it to be an approximate thing like a well-known zinc porosity enveloping layer (to see JP,59-9312,B etc.). however, the zinc of this invention or the porosity enveloping layer of a galvanized iron alloy — the sheep — from the place which can also contain a well-known porosity enveloping layer, in order to distinguish from the conventional zinc porosity enveloping layer, it may be called a "porosity enveloping layer" below

[0013] Drawing 1 is the explanatory view showing typically the cross section of an example of the steel materials by this invention, the layer which the porosity enveloping layer 2 was formed in the front face of steel materials 1, and was formed on it consists of composite material of a polysiloxane and thermosetting resin, and the porosity enveloping layer 2 and the composite enveloping layer 3 are stuck laminatings, and it has rust-proofing nature and corrosion resistance.

[0014] <Porosity enveloping layer>: A porosity enveloping layer is an enveloping layer which consists of the aggregate of the piece of sticking by pressure of zinc or a galvanized iron alloy, and since it is the aggregate of the piece of sticking by pressure, it has the vesicular structure. Typically, a porosity enveloping layer uses iron with high specific gravity etc. as a nucleus, projects the abrasive of a zinc covering particle which has the iron zinc alloy of a high degree of hardness in the middle with big projection energy, and is formed in the well-known means (see JP,59-9312,B etc.) of making it stuck to a steel-materials front face by pressure etc. however — if a porosity enveloping layer is an enveloping layer which has the same quality of the material and structure, is stuck to a steel-materials front face and can be formed — the sheep — being based on a well-known means is also possible.

[0015] In order to have the mechanical physical properties which made the porosity enveloping layer the laminating which has a composite enveloping layer, and corrosion resistance and rust-proofing nature, gave the precision instrument section etc., and maintained balance, it is suitable that 3.0-50.0 micrometers of bed depths are preferably prepared by 8-30 micrometers, for example.

[0016] Drawing 2 is an explanatory view illustrating the photograph which expanded the porosity enveloping layer front face 20 by 50 times, and photoed it. In drawing 2, a part of piece of minute sticking by pressure which is scattered on the whole porosity enveloping layer front face 20 and which projected the marks-like line 21 and — 21 from the front face by scratching is shown. Since a porosity enveloping layer consists of the aggregate of the piece of sticking by pressure of zinc or a galvanized iron alloy, if the front face 20 is observed with a micro view, it is the field (namely, porous field) where many minute holes are scattered in respect of concave convex.

[0017] <Composite enveloping layer>: A composite enveloping layer is a layer which the polysiloxane connected two-dimensional or/and in three dimensions and thermosetting resin compound-ized, and the interface with a porosity enveloping layer has structure which thermosetting resin carried out invading and carrying out a polymerization to a porosity enveloping layer etc., and unified and stuck.

[0018] A composite enveloping layer A polysiloxane or/and the low-molecular object of thermosetting resin How

for example, to perform a polymerization and compound-ization by (using a monomer, oligomer, etc.) as a start raw material. It is possible to be based on various kinds of formation approaches, such as an approach of performing a polymerization and compound-ization by using as a start raw material the low-molecular object (a polysiloxane or/and low-molecular object of thermosetting resin) with which the oligomer or the polymer of a polysiloxane or/and thermosetting resin lives together. For control of the property of composite The approach of carrying out a polymerization and compound-izing from a low-molecular object, is suitable.

[0019] The monomer and oligomer which are used for the polymerization of a polysiloxane may be any of one of independent use, and both concomitant use, and, moreover, a kind or each sort of two or more can be used for them. As for a monomer and oligomer, tetra-alkoxysilane, alkyltrialkoxysilane, a dialkyl dialkoxy silane, its oligomer, etc. are mentioned as an example of representation. As for the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a vinyl group, a phenyl group, etc. are mentioned. As for the alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, etc. are mentioned. Moreover, hydrogen and a hydroxyl group may join together.

[0020] A polysiloxane and thermosetting resin unify, and as long as it has compound-ized, composite enveloping layers may be any of the unification through physical unification or a partial chemical bond (for example, hydrogen bond), they make any of a polysiloxane and thermosetting resin a matrix, and may be compound-ized.

[0021] As for a composite enveloping layer, it is desirable that they are equipped with the property which optimizes a laminating since the properties (for example, thickness, the polymerization degree of a polysiloxane, the quantitative ratio of the thermosetting resin of a composite enveloping layer and a polysiloxane, etc.) affect the adhesion of an interface in the laminating of a composite enveloping layer and a porosity enveloping layer, rust-proofing nature, corrosion resistance, mechanical physical properties (for example, a degree of hardness, brittleness), chemical physical properties (for example, chemical resistance), etc.

[0022] Preferably, 0.06-10, and when it is 0.6-1, the interface adhesion of a laminating, rust-proofing nature, and corrosion resistance of the ratio (it calculates as composite enveloping layer mum/porosity enveloping layer mum) of the thickness of a composite enveloping layer and a porosity enveloping layer improve.

[0023] When the quantitative ratios of the polysiloxane of a composite enveloping layer and thermosetting resin are 3 - 40 weight section (polysiloxane) / 10 weight sections (thermosetting resin), the rust-proofing nature of a laminating and corrosion resistance improve, and the mechanical physical properties of a laminating also improve, where balance is maintained. If the amount of a polysiloxane becomes more than it, brittleness arises in a composite enveloping layer and the thermal resistance of a composite enveloping layer and surface hardness run short that it is less than [ it ].

[0024] the polymerization degree of the polysiloxane of a composite enveloping layer — 2-40 — desirable — 2-20 — especially — desirable — 2-10 — if it comes out, the mechanical physical properties of a composite enveloping layer will be maintained. [ for example, ]

[0025] <Thermosetting resin>: The thing which thermosetting resin can compound-ize with a polysiloxane, for example, an epoxy resin, phenol resin, maleimide resin, a urea resin, polyimide resin, vinyl ester resin, silicone resin, or an unsaturated polyester resin is used.

[0026] The thing of an epoxy resin of joint [ many ] format which has various joint formats (reactivity), for example, contains a glycidyl ether mold, a glycidyl ester mold, a glycidyl amine mold, an association type, etc. is usable. As a raw material, propylene glycol, tetra-FENIRO-RUETAN, hexahydro phthalic anhydride, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, Bisphenol F, the hydrogenation bisphenol F, tetrabromobisphenol A, dimer acid, diamino diphenylmethane, isocyanuric acid, para aminophenol, a p-oxy-benzoic acid, etc. are usable, for example. The compound which has the functional group in which a curing agent's epoxy resin and reaction are possible is used. for example, fatty amine (for example, diethylenetriamine and triethylenetetramine —)

Tetraethylenepentamine, diethylamino propylamine, N-aminoethyl piperazine, An iso HOROJI amine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, aromatic amines (for example, m-phenylenediamine —), such as menthonaphthene diamine 4, 4, - diamino diphenylmethane, 4 and 4, - diaminodiphenyl sulfone, Lewis acid, such as meta xylene diamine, a Lewis base, an acid anhydride for example, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, and hexahydro phthalic anhydride — trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, benzophenone anhydrous tetracarboxylic acid, chlorendic anhydride, a DODESHINIRU succinic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, methyl, methylene tetrahydro phthalic anhydride, etc. — etc. — it is usable.

[0027] Even if phenol resin is a resol mold which goes a phenol and formalin via the condensation reaction in the acescence or alkalinity even if it is the thing of the novolak mold which goes via a self-dehydration condensation reaction, it is usable to compound-izing with a polysiloxane. However, the novolak mold in which dehydration condensation advances with heating is easy for control of compound-izing. For example, a phenol orthochromatic phenol, a meta-phenol, PARAFENO-RU, an isopropyl phenol, PARATA-Shari-butylphenol, a PARAISO propenyl phenol, nonyl phenol, bisphenol A, etc. are used as a source of a phenol, and a raw material is \*\*. Generally

formaldehyde of a kind is usable as a source of an aldehyde. Especially the catalyst for [ compound-ization ] using a resol mold does not have constraint, for example, use of ammonia, various amines, or a metal hydroxide is possible for it.

[0028] Typically, as for maleimide resin, the resin constituent with which the compound which has two or more polyfunctional maleimide radicals occupies about 25 % of the weight or more is used for intramolecular. As for the compound which has a polyfunctional maleimide radical, 1, 2-bismaleimide ethane, 1, 6-bismaleimide hexane, 1, 12-bismaleimide decane, 1, 6-bismaleimide-(2, 2, 4-TORIMECHIRU) hexane, 1, and 3-bismaleimide benzene and 1, and 4-bismaleimide benzene etc. is mentioned. Maleimide resin is usable even if a monofunctional nature maleimide radical and other functional groups are contained if needed.

[0029] Although it is suitable that the addition condensation reaction of a urea and formaldehyde uses a secondary condensation product or a high order condensation product and a urea resin does not have constraint especially about the gestalt at the time of use typically, it is also possible to use the dry matter (the so-called dry mix) which carried out dehydration desiccation of what added alpha cellulose etc. (the so-called wet mix) for resin liquid with a plasticizer, a pigment, etc., using it as a powdered molding material.

[0030] This invention of the ingredient used on the occasion of hardening of thermosetting resin is also usable, for example, a coupling agent, a hardening accelerator, a bulking agent, etc. are used. The thing of thermosetting resin of various kinds of gestalten (for example, masterbatch) is usable.

[0031] <Formation of a composite enveloping layer>: A composite enveloping layer has the composite enveloping layer which carries out [ being applied to a porosity enveloping layer in the shape of a layer, etc. and ], was made to carry out precuring of the polysiloxane, and the solvent which dissolves and distributed the raw material etc. heated, made harden a polysiloxane and thermosetting resin, and carried out the laminating to the porosity enveloping layer in one formed. Spreading can be based on the means of immersion, blasting, a spray, or a roller, and is easy to control the result side of a composite enveloping layer in homogeneity thickness especially according to immersion. The solvent which dissolves and distributes a raw material is chosen from the solubility of the monomer of the reaction path for [ a polysiloxane ] carrying out a polymerization, and thermosetting resin, or oligomer etc.

[0032] In making it dissolve or distribute in the solvent with same start raw material of a polysiloxane and start raw material of thermosetting resin, use of the solvent which can dissolve them is suitable. As a solvent, alcohol or an alcoholic mixed solvent is suitable, for example.

[0033] As for an alcoholic solvent, ethyl alcohol, methyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, 2-ethyl butyl alcohol, pentyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, methyl amyl alcohol, benzyl alcohol, allyl alcohol, n-stearyl alcohol, a phenol, cresol, a xylenol, an isopropyl phenol, etc. are mentioned.

[0034] As for the solvent for mixing, what has alcohol and compatibility and carries out work effective in the polymerization of a polysiloxane and hardening of thermosetting resin is desirable. The solvent for mixing For example, an acetone, a diethyl ketone, a methyl ethyl ketone, Diisobutyl ketone, methyl-isobutyl-ketone dipropyl ketone, methyl dipropyl ketone, Ketones, such as methyl amyl ketone, isopropyl ether, ethyl ether, Ether, such as butyl ether, acetonitrile methano-RU, diacetone alcohol, KETONE-Tell, such as ether alcohols, such as ketone alcohol, such as a dihydroKISHIRU acetone, glycol ether, and triethylene glycol mono-ethyl ether, acetal ethyl ether, and methyl ethoxy ethyl ether, is mentioned. However, the solvent for mixing is suitably chosen from the relation between the class of alcohol and raw material, a reaction condition, etc.

[0035] It is suitable that the further polymerization of a polysiloxane generally carries out to the bottom of catalyst (for example, inorganic acid) existence, and hardening of thermosetting resin is also performed by the curing temperature (for example, about 60-290 degrees C) and the setting time according to a class of thermosetting resin. Moreover, if a composite enveloping layer has the need, it can contain various kinds of ingredients (for example, pigment).

[0036] Drawing 3 is an explanatory view illustrating the photograph which expanded the composite enveloping layer front face 30 by 50 times, and photoed it. In drawing 3, it scratches and the marks-like line 31 and -31 show the minute irregularity which is scattered on the whole composite enveloping layer front face 30 and which forms a front face. Since the polysiloxane connected two-dimensional or/and in three dimensions is contained in the considerable amount, the composite enveloping layer front face 30 is irregularity smaller than the porosity enveloping layer front face 20, but if it observes with a micro view, irregularity is the field which are scattered in the whole. In addition, since the inorganic polymer and heat-curing resin which are called a polysiloxane are compound-ized, the composite enveloping layer is the thing excellent in the mechanical physical properties and chemical physical properties of an enveloping layer.

[0037] <Steel materials>: Steel materials are the steel processed into the desired configuration by various kinds of approaches, such as rolling, casting, drawing, or casting, (see the JIS industrial use word important \*\* etc.), and do not have constraint especially about the quality of the material. Therefore, steel materials may be carbor

steel, alloy steel, or special steel, and it is possible for them to be the member and components of various kinds of equipments (for example, manufacturing installations, such as a transportation car, building materials, a chemistry article, drugs, food, a processed marine product, and a semi-conductor) and a machine (for example, transportation car). As a member and components, even if it is means for detachable, such as a clamp, a nail, a bolt, a nut, \*\*\*\*, a washer, a clamp, a pin, and a dowel, various kinds of components for cars (typically autoparts), a structural member (for example, fittings public funds implement), etc. for example, it is useful.

[0038] [The second this invention]: The steel materials by the second this invention carry out the laminating of the synthetic-resin layer which can give specific functionality (for example, water repellence, chemical resistance, abrasion resistance, smooth nature, etc.), and make it form on the composite enveloping layer which forms the outermost surface of the steel materials of the first this invention. The laminating of the synthetic-resin \*\*\*\* is carried out using the property of a composite enveloping layer front face. The resin (for example, silicone resin) which has characteristic functionality, such as water repellence, chemical resistance, abrasion resistance, or smooth nature, as synthetic resin is used. A laminating can be based on the means of dissolving and applying to a solvent.

[0039] In addition, in this invention, in the limitation which does not injure especially the effectiveness of this invention along with the purpose of this invention, an alteration or partial modification, and addition of this invention are arbitrary, and all are the range of this invention. Next, although this invention is concretely explained based on an example, an example is instantiation and does not restrain this invention.

[0040]

[Example] <Example 1> The porosity enveloping layer with a thickness [ by the conventional means ] of 7 micrometers was formed in the griddle front face. Subsequently, the quantitative ratio of an epoxy resin and a polysiloxane formed the composite enveloping layer which are the about 8 weight section (polysiloxane) / 10 weight sections (epoxy resin) on the porosity enveloping layer at the thickness of 10 micrometers. The polymerization degree n of a polysiloxane was about about 8\*\*1. The composite enveloping layer prepared the coating liquid which dissolved advance of the monomer of an epoxy resin and the silanols of a polysiloxane, those hardening, and a dealcoholization reaction, and the need capacity of \*\* for promotion (a curing agent, a hardening accelerator, inorganic acid) in an alcoholic subject's mixed solvent, it applied the coating liquid to the porosity enveloping layer, heated it with about 180-degree C heating furnace, also performed hardening of an epoxy resin, and formed the laminating of the porosity enveloping layer coat and composite enveloping layer by compound-izing. The thickness of a composite enveloping layer was 8.5 micrometers in thickness. When the interface field of a porosity enveloping layer and a composite enveloping layer was expanded by 50 times, and a photograph of it was taken and it was observed, in the interface, it was observed that the composite enveloping layer is entering and uniting with a porosity enveloping layer partially. Subsequently, ten samples were followed about the covering griddle obtained in the example 1 in the corrosion resistance test by the salt fog based on JISZ2371. In addition, in the corrosion resistance test, in consideration of practicality, when rust generating was observed by viewing within 1,000 hours, all were made into the rejection. Consequently, rust generating was not observed even if ten samples passed for 1,000 hours.

[0041] <Example 2> The laminating of a porosity enveloping layer coat and a composite enveloping layer was formed in the griddle front face as thermosetting resin like the example 1 using the phenol resin of a novolak mold. In ten samples, although the corrosion resistance test was performed like the example 1, even if 1,000 hours passed, rust generating was not observed.

[0042] <Example 3> The porosity enveloping layer with a thickness of 10 micrometers was formed in the screw 40 with a die length of about 1 centimeter shown in drawing 4, next after the porosity enveloping layer \*\*\*\*(ed) the screw 40 formed in the front face to an ARURUKO-RU subject's mixed solvent prepared like the example 1, it pulled up, and the composite enveloping layer was formed. The thickness of a composite enveloping layer was 15 micrometers. According to the result of having expanded the obtained sample by 50 times, having taken a photograph of it, and having observed it, the thickness of a composite enveloping layer was uniform and unification of the interface of a porosity enveloping layer and a composite enveloping layer was also progressing. The corrosion resistance test was performed for ten samples like the example 1. Rust generating was not observed even if the sample passed in spite of the configuration for 1,200 hours.

[0043]

[Effect of the Invention] According to the steel materials by the first this invention, various effectiveness represented by following (i) - (iv) is acquired.

(i) The laminating of the porosity enveloping layer and composite enveloping layer to which it comes to give rust-proofing nature and corrosion resistance by the pollution-free means more than chroming, equivalence, or it prepares, and \*\*\*\* steel materials are obtained. That is, the steel materials with which the enveloping layer with many industrial advantages of a porosity enveloping layer and the composite enveloping layer formed by the

pollution-free means were formed are obtained.

(ii) Even if it is the case where steel materials consist of a member and components, such as various kinds of equipments and a machine, the steel materials which can form the front face in the layer which has the mechanical physical properties of a high level are obtained.

(iii) The steel materials which can be manufactured from the production process excellent in the compatibility over environmental preservation are obtained.

(iv) The effectiveness that add synthetic resin or a coating to the effectiveness which is acquired by the first this invention according to inside coating of the steel materials by the second this invention from which the iron material which has the front face which can be formed in a front face is obtained, and the functionality of the synthetic-resin layer origin is added for a steel-materials front face is acquired.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing the steel-materials cross section of this invention typically.

[Drawing 2] It is an explanatory view illustrating the photograph which expanded and photoed the porosity enveloping layer front face of this invention.

[Drawing 3] It is an explanatory view illustrating the photograph which expanded and photoed the composite enveloping layer front face of this invention.

[Drawing 4] It is the explanatory view of the screw used for the experiment.

## [Description of Notations]

1 Steel Materials

2 Porosity Enveloping Layer

3 Composite Enveloping Layer

20 Porosity Enveloping Layer Front Face

21 Scratch and it is Marks-like Line.

30 Composite Enveloping Layer Front Face

31 Scratch and it is Marks-like Line.

40 Screw

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

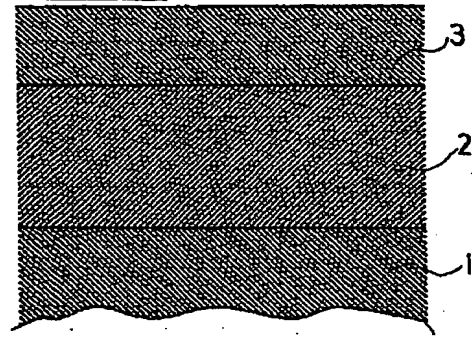
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

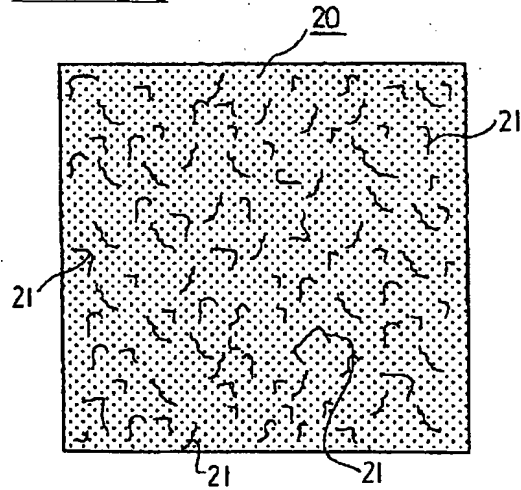
DRAWINGS

---

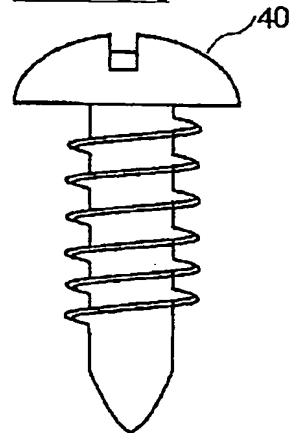
[Drawing 1]



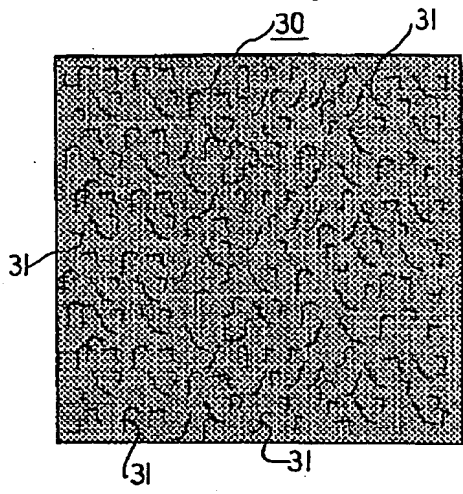
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-292792

(P2002-292792A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テームト*(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	U 4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/18		B 0 5 D 1/18	4 F 1 0 0
3/10		3/10	Z 4 K 0 4 4
7/14		7/14	P
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-94711(P2001-94711)

(22)出願日 平成13年3月29日(2001.3.29)

(71)出願人 000150512

株式会社仲田コーティング

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82番地

(71)出願人 390027476

株式会社飾一

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番  
2号

(72)発明者 松野 竹己

神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82番地

株式会社仲田コーティング内

(74)代理人 100097010

弁理士 水野 豊広

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋼 材

(57)【要約】

【課題】亜鉛鉄合金の多孔質被覆層を含む積層によってクロム処理と等価若しくはそれ以上の防錆性等を無公害な手段により実現して、それを表面に形成することに防錆性・耐食性を有する鋼材にする。

【解決手段】亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層にポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層が設けられた積層を表面に形成して鋼材にする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】鋼材表面に形成された亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層と、その多孔質被覆層に積層して形成されたポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層とが設けられていること、を特徴とする鋼材。

【請求項2】鋼材表面に形成された亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層と、その多孔質被覆層に積層して形成されたポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層と、その複合材被覆層に積層して形成された合成樹脂層とが設けられていること、を特徴とする鋼材。

【請求項3】前記複合材被覆層と前記多孔質被覆層とが、下記(a)及び(b)のいずれか若しくは両方の特徴を備えていること、を特徴とする請求項1若しくは2に記載の鋼材。

(a) 前記複合材被覆層と前記多孔質被覆層の厚みの比率(複合材被覆層 $\mu\text{m}$ /多孔質被覆層 $\mu\text{m}$ として計算)が、0.06~1.0であることを特徴とする。

(b) 前記複合材被覆層でのポリシロキサンと熱硬化性樹脂が、3~40重量部(ポリシロキサン)/10重量部(熱硬化性樹脂)の量的比率がであることを特徴とする。

【請求項4】前記前記複合材被覆層が、原材料を溶解若しくは分散した溶媒に漬浸してから重合及び複合化を行って形成されていること、を特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の鋼材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜鉛等の多孔質被覆層とポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層とにより防錆化・耐食化されている鋼材に関し、別の本発明は、さらにその外側に合成樹脂層が被覆されている鋼材に関する。

【0002】

【従来の技術】実質的に鉄からなる核と、その核の周囲に形成された鉄亜鉛合金層を含む実質的に亜鉛からなる複層粒子の集合体からなるブラスト用材料を鋼材表面に投射・圧着させて形成した多孔質被覆層(以下において、それらを亜鉛多孔質被覆層ということがある)がクロメート処理により鋼材を防錆化・耐食化する技術は、多孔質被覆層と鋼材表面との密着力が大きい、被覆層の厚みの均一化が容易である、及び製造工程から廃液が排出しない等の多くの工業的利点から工業的にも実施されている(特公昭59-9312号公報等を参照)。

【0003】亜鉛多孔質被覆層は、亜鉛若しくは鉄亜鉛合金の圧着片から集合体であって、それによって、多孔質構造になって、クロム酸、重クロム酸若しくはそれらの塩等のクロム化合物を含むクロメート液を塗布及び多孔質構造内部に浸透させて防錆化・耐食化されている。しかし、クロム化合物含有液は、法規制により使用の制約を受けるので、亜鉛多孔質被覆層のクロメート処理に

よる防錆化・耐食化ができなくなって、別の手段による防錆化・耐食化が希求されている。

【0004】また、耐食性塗料もクロム化合物を含む配合のものが多く、耐食性塗料においても、クロム化合物を含まない配合組成のものが提案されている(特開平8-73778号公報、特開2000-204485号公報等を参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来においては、亜鉛多孔質被覆層をクロメート処理によることなく耐食化・防錆化する技術については、工業的に有用な提案が実質的に行われていないのが実情であった。そこで、亜鉛多孔質被覆層を新たな機構により耐食化・防錆化する技術が本発明者により検討されて本発明が創案された。

【0006】第一の本発明は、無公害で、かつ、環境保全に適合して、しかも、クロム処理と等価若しくはそれ以上の防錆性・耐食性を有する亜鉛多孔質被覆層を含む積層を備える鋼材を提供すること、を目的とする。第一の本発明は、防錆性・耐食性を有して、各種の装置及び機械等の部材・部品に要求される機械的及び化学的な物性を有する積層が設けられている鋼材を提供すること、をも目的とする。第一の本発明は、鋼材が各種の装置及び機械等の部材・部品からなる場合であっても、その表面を高レベルの機械的物性を有する層に形成し得る鋼材を提供すること、をも目的とする。第一の本発明は、環境保全に対する適合性が優れた製造工程より製造することが可能になる鋼材を提供すること、をも目的とする。

【0007】第二の本発明は、第一の本発明による鋼材に施された積層がさらに合成樹脂層で覆われて、鋼材の最表面に合成樹脂層が有する機能が付加された鋼材を提供すること、を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】第一の本発明(請求項1に記載の発明)による鋼材は、鋼材表面に形成された亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層と、その多孔質被覆層に積層して形成されたポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層とが設けられていること、を特徴とする。

【0009】第二の本発明(請求項2に記載の発明)による鋼材は、鋼材表面に形成された亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層と、その多孔質被覆層に積層して形成されたポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層と、その複合材被覆層に積層して形成された合成樹脂層とが設けられていること、を特徴とする。

【0010】

【発明の具体的説明】第一及び第二の本発明を図1~図4に基づいて具体的に説明する。なお、図1~図4は、本発明の好適な具体例ではあるが、本発明に包含される多様な具体例の一部の例示である。図1~図4におい

て、同一符号を付したものは同一若しくは同等のものを示している。

【0011】〔第一の本発明〕：第一の本発明による鋼材は、その表面に亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層が形成されて、それにポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材被覆層が積層形成されて、その一体的積層によって防錆化・耐食化されている。本発明は、亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層の防錆化・耐食化という点からは、無公害な手段によりクロメート処理と等価若しくはそれ以上に耐食化・防錆化が実現されているものである。

【0012】鋼材表面に形成された亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層は、公知の亜鉛多孔質被覆層（特公昭59-9312号公報等を参照）と同様若しくは近似のものであることが可能である。しかし、本発明の亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の多孔質被覆層は、未公知の多孔質被覆層をも含有可能であるところから、従来の亜鉛多孔質被覆層と区別するために、以下において、「多孔質被覆層」と称されることがある。

【0013】図1は、本発明による鋼材の一例の断面を模式的に示す説明図であって、鋼材1の表面には、多孔質被覆層2が形成されて、その上に形成された層は、ポリシロキサンと熱硬化性樹脂との複合材料からなるもので、多孔質被覆層2と複合材被覆層3とは密着した積層であって防錆性・耐食性を有している。

【0014】〈多孔質被覆層〉：多孔質被覆層は、亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の圧着片の集合体からなる被覆層で、圧着片の集合体であるために多孔質構造を有している。多孔質被覆層は、代表的には、比重の高い鉄等を核にして、高い硬度の鉄亜鉛合金を中間に有する亜鉛被着粒子のプラスト材を大きな投射エネルギーにより投射して鋼材表面に圧着させる等の公知の手段（例えば、特公昭59-9312号公報等を参照）に形成される。ただし、多孔質被覆層は、同様の材質及び構造を有する被覆層であって、鋼材表面に密着して形成可能であれば、未公知の手段によることも可能である。

【0015】多孔質被覆層は、複合材被覆層と耐食性・防錆性を有する積層にして、精密機械部等に施してバランスのとれた機械的物性を有するには、層厚みが、例えば、3.0～50.0 $\mu$ m、好ましくは、8～30 $\mu$ m、に調製されるのが適している。

【0016】図2は、多孔質被覆層表面20を50倍に拡大して撮影した写真を図示した説明図である。図2において、多孔質被覆層表面20の全体に多数散在する引っ掻き痕状の線21、…21は、表面から突出した微小な圧着片の一部を示している。多孔質被覆層は、亜鉛若しくは亜鉛鉄合金の圧着片の集合体からなるので、その表面20は、ミクロの視点で観察すると凹凸状の面で微小な孔が多数散在する面（すなわち、多孔質の面）になっている。

【0017】〈複合材被覆層〉：複合材被覆層は、二次元的または／及び三次元的につながったポリシロキサンと熱硬化性樹脂とが複合化した層で、多孔質被覆層との界面は、熱硬化性樹脂が多孔質被覆層に侵入して重合する等して一体化して密着した構造になっている。

【0018】複合材被覆層は、ポリシロキサンまたは／及び熱硬化性樹脂の低分子物（例えば、単量体、オリゴマー等）を出発原料として重合及び複合化を行う方法、ポリシロキサンまたは／及び熱硬化性樹脂のオリゴマー若しくは重合体が共存する低分子物（ポリシロキサンまたは／及び熱硬化性樹脂の低分子物）を出発原料として重合及び複合化を行う方法等の各種の形成方法によることが可能であって、複合材の特性の制御には、低分子物から重合して複合化する方法が適している。

【0019】ポリシロキサンの重合に用いる単量体及びオリゴマーは、いずれかの単独使用及び両方の併用のいずれであってもよく、しかも、それぞれの一種若しくは複数種を用いることができる。単量体及びオリゴマーは、代表例として、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン及びそのオリゴマー等が挙げられる。そのアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒニル基及びフェニル基等が挙げられる。そのアルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等が挙げられる。また、水素及び水酸基が結合しているものであってもよい。

【0020】複合材被覆層は、ポリシロキサン及び熱硬化性樹脂が一体化して複合化していれば、物理的・化学的若しくは部分的化学結合（例えば、水素結合）を介する一体化のいずれであってもよく、ポリシロキサン及び熱硬化性樹脂のいずれをマトリックスとして複合化されていてもよい。

【0021】複合材被覆層は、その特性（例えば、厚み、ポリシロキサンの重合度、複合材被覆層の熱硬化性樹脂とポリシロキサンとの量的比率等）が、複合材被覆層と多孔質被覆層との積層における、界面の密着性、防錆性、耐食性、機械的物性（例えば、硬度、脆さ）及び化学的物性（例えば、耐薬品性）等に影響を与えるので、積層を最適化する特性を備えていることが好ましい。

【0022】複合材被覆層と多孔質被覆層との厚みの比率（複合材被覆層 $\mu$ m／多孔質被覆層 $\mu$ mとして計算）が、例えば、0.06～1.0、好ましくは、0.6～1である場合には、積層の界面密着性、防錆性及び耐食性が向上する。

【0023】複合材被覆層のポリシロキサンと熱硬化性樹脂との量的比率が、例えば、3～40重量部（ポリシロキサン）／10重量部（熱硬化性樹脂）である場合には、積層の防錆性及び耐食性が向上して、積層の機械的物性もバランスがとれた状態で向上する。ポリシロキサ

ンの量が、それ以上になると、複合材被覆層に脆さが生じて、それ以下であると、複合材被覆層の耐熱性及び表面硬度が不足する。

【0024】複合材被覆層のポリシロキサンの重合度は、例えば、2~40、好ましくは2~20、特に好ましくは2~10、であると、複合材被覆層の機械的物性が維持される。

【0025】〈熱硬化性樹脂〉：熱硬化性樹脂は、ポリシロキサンとの複合化が可能であるもの、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイミド樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、シリコーン樹脂若しくは不飽和ポリエステル樹脂等が使用される。

【0026】エポキシ樹脂は、多様な結合様式（反応性）を有して、例えば、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型及び連合型等を含む多くの結合様式のものを使用可能である。原料としては、例えば、プロピレングリコール、テトラフェニロールエタン、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールA、ダイマー酸、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸、p-アミノフェノール及びp-オキシ安息香酸等が使用可能である。硬化剤は、エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有する化合物が使用されて、例えば、脂肪族アミン（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、メンタンジアミン等）、芳香族アミン（例えば、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン等）、ルイス酸、ルイス塩基、酸無水物（例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノン無水テトラカルボン酸、無水クロレンド酸、ドデシニル無水コハク酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸及びメチルエンドメチレントラヒドロ無水フタル酸等）等が使用可能である。

【0027】フェノール樹脂は、自己脱水縮合反応を経由するノボラック型のものであっても、フェノールとホルマリンとを弱酸性若しくはアルカリ性での縮合反応を経由するレゾール型であってもポリシロキサンとの複合化に使用可能である。ただし、加熱によって脱水縮合が進行するノボラック型が複合化の制御に容易である。原料は、例えば、フェノールオルソフェノール、メタフェノール、パラフェノール、イソプロピルフェノール、パラターシャリーブチルフェノール、パライソプロベニルフェノール、ノニルフェノール及びビスフェノールA等が、フェノール源として使用される。類は、ホルムア

ルデヒドがアルデヒド源として一般的に使用可能である。レゾール型を複合化に使用するに際しての触媒は、特に制約がなく、例えば、アンモニア、各種アミン類若しくは金属水酸化物の使用が可能である。

【0028】マレイミド樹脂は、代表的には、分子内に2個以上の多官能性マレイミド基を有する化合物が約25重量%以上を占める樹脂組成物が使用される。多官能性マレイミド基を有する化合物は、例えば、1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、1,12-ビスマレイミドデカン、1,6-ビスマレイミド（2,2,4-トリメチル）ヘキサン、1,3-ビスマレイミドベンゼン及び1,4-ビスマレイミドベンゼン等が挙げられる。マレイミド樹脂は、必要に応じて、単官能性マレイミド基及び他の官能基が含まれているものであっても使用可能である。

【0029】ユリア樹脂は、代表的には、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応が、二次縮合体若しくは高次縮合体を使用するのが適して、使用時の形態については特に制約がないが、樹脂液にα-セルロース等を添加したもの（いわゆる、ウエットミックス）を脱水乾燥した乾燥物（いわゆる、ドライミックス）を、可塑剤、顔料等と共に粉末の成形材料にして使用することも可能である。

【0030】熱硬化性樹脂の硬化に際して使用される材料は、本発明でも使用可能であって、例えば、カップリング剤、硬化促進剤及び充填剤等が使用される。熱硬化性樹脂は、各種の形態（例えば、マスターバッチ）のものが使用可能である。

【0031】〈複合材被覆層の形成〉：複合材被覆層は、例えば、原材料等を溶解・分散させた溶媒が、多孔質被覆層に層状に塗布される等してポリシロキサンを予備重合させ、加熱してポリシロキサン及び熱硬化性樹脂を硬化させて多孔質被覆層と一体的に積層した複合材被覆層を形成される。塗布は、例えば、浸漬、吹き付け、スプレー若しくはローラ等の手段によることが可能であって、特に、浸漬によると複合材被覆層の仕上がり面を均一厚みに制御するのが容易である。原材料を溶解・分散する溶媒は、ポリシロキサンを重合するに際しての反応経路及び熱硬化性樹脂の単量体若しくはオリゴマーの溶解性等から選択される。

【0032】ポリシロキサンの出発原料と熱硬化性樹脂の出発原料とが同じ溶媒中に溶解若しくは分散させる場合には、それらが溶解可能な溶媒の使用が適している。溶媒としては、例えば、アルコール若しくはアルコール混合溶媒が適している。

【0033】アルコール溶媒は、例えば、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブチルアルコール、ペンチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、メチルアミルア

ルコール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、*n*-ステアリルアルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール等が挙げられる。

【0034】混合用溶媒は、アルコールと相溶性を有して、ポリシロキサン重合及び熱硬化性樹脂の硬化に有効な働きをするものが好ましい。混合用溶媒は、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトンジプロピルケトン、メチルジプロピルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、イソプロピルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリルメタノール、ジアセトンアルコール、ジヒドロキシルアセトン等のケトンアルコール類、グリコールエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、アセタールエチルエーテル、メチルエトオキシエチルエーテル等のケトンエーテル類が挙げられる。ただし、混合用溶媒は、アルコール、原材料の種類及び反応条件等との関係から適宜選択される。

【0035】ポリシロキサンの更なる重合は、一般的には、触媒（例えば、無機酸）存在下に行うのが適している。熱硬化性樹脂の硬化も、熱硬化性樹脂の種類に応じた硬化温度（例えば、60～290℃程度）及び硬化時間により行われる。また、複合材被覆層は、必要があれば、各種の材料（例えば、顔料）を含有することが可能である。

【0036】図3は、複合材被覆層表面30を50倍に拡大して撮影した写真を図示した説明図である。図3において、複合材被覆層表面30の全体に多数散在する引っ掻き痕状の線31、…31は、表面を形成する微小な凹凸を示している。複合材被覆層表面30は、二次元的または/及び三次元的につながったポリシロキサンが相当量に含まれているので、多孔質被覆層表面20よりは小さい凹凸ではあるが、ミクロの視点で観察すると凹凸が全体に多数散在する面になっている。なお、複合材被覆層は、ポリシロキサンという無機高分子と熱硬化樹脂とが複合化されているので、被覆層の機械的物性及び化学的物性が優れたものになっている。

【0037】〈鋼材〉：鋼材は、圧延、鋳造、引抜きまたは鋳造等の各種の方法により所望の形状に加工された鋼であって（JIS工業用語大事典等を参照）、その材質については、特に制約がない。従って、鋼材は、炭素鋼、合金鋼若しくは特殊鋼であってもよく、各種の装置（例えば、輸送車両、建材、化学品、医薬品、食品、水産加工品、半導体等の製造装置）、機械（例えば、輸送車両）の部材及び部品であることが可能である。部材及び部品としては、例えば、かすがい、釘、ボルト、ナット、ねじ、座金、クランプ、ピン、ジベル、等の固着手段、各種の車両用部品（代表的には、自動車部品）、建築用部材（例えば、建具用金具）、等であっても有用である。

【0038】〔第二の本発明〕：第二の本発明による鋼材は、第一の本発明の鋼材の最表面を形成する複合材被覆層上に特定の機能性（例えば、撥水性、耐薬品性、耐摩耗性、平滑性等）を付与し得る合成樹脂層を積層して形成させたものである。合成樹脂層層は、複合材被覆層表面の特性を利用して積層される。合成樹脂としては、撥水性、耐薬品性、耐摩耗性若しくは平滑性等の特有の機能性を有する樹脂（例えば、シリコン樹脂）が用いられる。積層は、例えば、溶媒に溶解して塗布する等の手段によることが可能である。

【0039】なお、本発明においては、本発明の目的に沿うものであって、本発明の効果を特に害さない限りにおいては、本発明の改変あるいは部分的な変更及び付加は任意であって、いずれも本発明の範囲である。次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、実施例は例示であって本発明を拘束するものではない。

【0040】

【実施例】〈実施例1〉鉄板表面に従来の手段による7μmの厚みの多孔質被覆層を形成した。次いで、多孔質被覆層上にエポキシ樹脂とポリシロキサンの量的比率が、約8重量部（ポリシロキサン）／10重量部（エポキシ樹脂）である複合材被覆層を10μmの厚みに形成した。ポリシロキサンの重合度*n*は、約8±1程度であった。複合材被覆層は、エポキシ樹脂の単量体及びポリシロキサンのシラノールとそれらの硬化及び脱アルコール反応の進行及び促進用の剤（硬化剤、硬化促進剤、無機酸）の必要容量をアルコール主体の混合溶媒に溶解した塗布液を調製して、その塗布液を多孔質被覆層に塗布して約180℃の加熱炉で加熱してエポキシ樹脂の硬化をも行って複合化による多孔質被覆層皮膜と複合材被覆層との積層を形成した。複合材被覆層の厚みは、8.5μmの厚みであった。多孔質被覆層と複合材被覆層との界面領域を50倍に拡大して写真撮影して観察すると、その界面では、複合材被覆層が部分的に多孔質被覆層に入り込んで、一体化しているのが観察された。次いで、実施例1で得られた被覆鉄板についてJIS Z 2371に基づく塩水噴霧による耐食性試験を10個のサンプルについて行った。なお、耐食性試験では、実用性を考慮して、赤錆発生が1,000時間以内に目視により観察された場合には全て不合格とした。その結果、10個のサンプルは、1,000時間経過しても赤錆発生が観察されなかった。

【0041】〈実施例2〉実施例1と同様にして、熱硬化性樹脂としてノボラック型のフェノール樹脂を使用して多孔質被覆層皮膜と複合材被覆層との積層を鉄板表面に形成した。10個のサンプルを実施例1と同様にして耐食性試験を行ったが、1,000時間経過しても赤錆発生が観察されなかった。

【0042】〈実施例3〉図4に示す長さ約1センチメートルのネジ40に10μmの厚みの多孔質被覆層を形



成して、次に、多孔質被覆層が表面に形成されたネジ40を実施例1と同様にして調製されたアルコール主体の混合溶媒に漬浸してから引き上げて複合材被覆層の形成を行った。複合材被覆層の厚みは、 $15\mu\text{m}$ であった。得られたサンプルを50倍に拡大して写真撮影して観察した結果によると、複合材被覆層の厚みが均一で、多孔質被覆層と複合材被覆層との界面の一体化も進んでいた。10個のサンプルを実施例1と同様にして耐食性試験を行った。サンプルは、その形状にもかかわらず、1,200時間経過しても赤錆発生が観察されなかった。

#### 【0043】

【発明の効果】第一の本発明による鋼材によれば、下記(i)～(iv)に代表される様々な効果が得られる。

(i) 無公害な手段によりクロム処理と等価若しくはそれ以上に防錆性・耐食性が付与されてなる多孔質被覆層と複合材被覆層との積層が設けられた鋼材が得られる。すなわち、多孔質被覆層という工業的利点の多い被覆層と無公害な手段により形成される複合材被覆層とが形成された鋼材が得られる。

(ii) 鋼材が各種の装置及び機械等の部材・部品からなる場合であっても、その表面を高レベルの機械的物性を有する層に形成し得る鋼材が得られる。

(iii) 環境保全に対する適合性が優れた製造工程よ\*

\*り製造可能な鋼材が得られる。

(iv) 合成樹脂若しくは塗料等を表面に形成可能な表面を有する鉄材が得られる第二の本発明による鋼材の内面被覆法によれば、第一の本発明で得られる効果に付加して、鋼材表面が合成樹脂層由来の機能が付加されるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の鋼材断面を模式的に示す説明図である。

10 【図2】本発明の多孔質被覆層表面を拡大して撮影した写真を図示した説明図である。

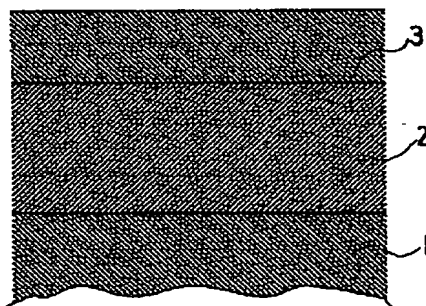
【図3】本発明の複合材被覆層表面を拡大して撮影した写真を図示した説明図である。

【図4】実験に使用したネジの説明図である。

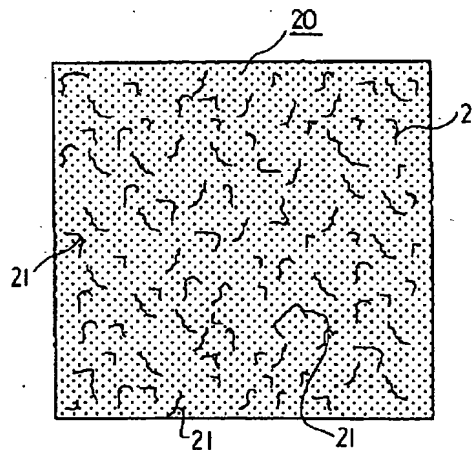
【符号の説明】

- 1 鋼材
- 2 多孔質被覆層
- 3 複合材被覆層
- 20 多孔質被覆層表面
- 21 引っ掻き痕状の線
- 30 複合材被覆層表面
- 31 引っ掻き痕状の線
- 40 ネジ

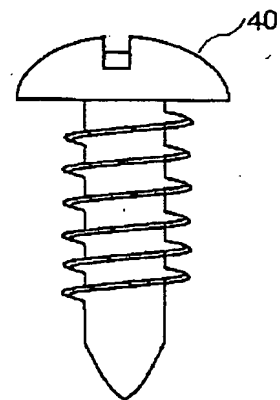
【図1】



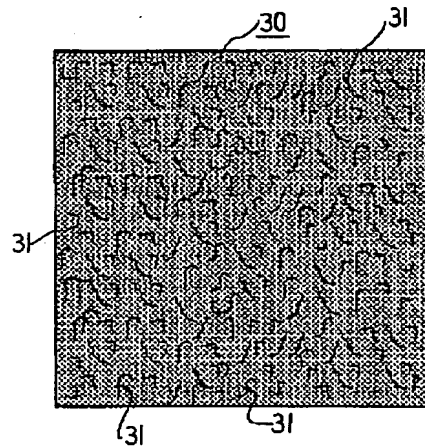
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C	24/08	C 2 3 C	24/08 B
(72)発明者 岩宮 陽子	神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番 2号 株式会社飾一内	Fターム(参考)	4D075 AB01 BB63X BB99Z DB01 DB02 DB05 DB31 DB64 DC15 DC16 EA19 EB19 EB32 EB33 EB35 EB39 EB43
(72)発明者 八木 修	神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番 2号 株式会社飾一内		4F100 AB02B AB03A AB18B AB31B AK01C AK52C AK53 BA03 BA07 BA10A BA10C BA25 DJ10B EH46 EH462 EJ08 EJ082 EJ422 EJ82 EJ822 JB01 JB13C YY00C 4K044 AA02 AB02 BA06 BA10 BB01 BB13 BC02 CA23 CA64

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**